

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年10 月28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092276 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 79/00, C08G 73/00, C08L 39/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004982
- (22) 国際出願日: 2004 年4 月7 日 (07.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-107988 2003 年4 月11 日 (11.04.2003) JP
特願2003-108607 2003 年4 月14 日 (14.04.2003) JP
特願2004-000367 2004 年1 月5 日 (05.01.2004) JP
特願2004-000372 2004 年1 月5 日 (05.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山崎 勇英 (YAMASAKI, Hayahide) [JP/JP]; 〒6190223 京都府相楽郡木津町相楽台9丁目9-23 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号ニチメンビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/092276 A1

(54) Title: POLYANILINE COMPOUND-CONTAINING COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリアニリン類含有組成物及びその製造方法

(57) Abstract: A polyaniline compound-containing composition in which the polyaniline compound has been evenly dispersed in water or a solvent and which, when applied, gives a coating film having high conductivity and excellent in strength and flexibility. The polyaniline compound-containing composition is obtained by dissolving or dispersing a polyaniline compound in a monomer mixture containing a vinylpyrrolidone compound as an essential ingredient and then polymerizing the monomer mixture.

(57) 要約: ポリアニリン類が水や溶剤に均一に分散されていて、成膜することによって高い導電性を示し、且つ強度・柔軟性に優れた塗膜を与えるポリアニリン類含有組成物とその製造方法を提供するもので、ポリアニリン類を、ビニルピロリドン類を必須成分とする単量体混合物に溶解あるいは分散させた後、該単量体混合物を重合することによってポリアニリン類含有組成物を得る。

明 細 書

ポリアニリン類含有組成物及びその製造方法

技術分野

本発明は、ポリアニリン類が水や溶剤に均一に分散されたポリアニリン類含有組成物とその製法に関するものである。

背景技術

様々な導電性ポリマーのうち、ポリアニリン類は空気中での安定性が良好であり、種々の分野での応用が検討されている。代表的な応用例としては、二次電池の正極、固体電解質コンデンサー、ポリマーバッテリー、化学センサー、表示素子、帯電防止剤、防錆剤、透明導電膜、電磁波シールド材等が挙げられる。

これらの用途の多くで、ポリアニリン類は種々の材料にコーティングして使用される。この場合、形成される塗膜には、ポリアニリン類に由来する特性である導電性に加えて、成膜性や塗膜としての強度・柔軟性等が要求される。

しかし、一般にポリアニリン類は水や溶剤に対する溶解性が著しく低いため、コーティング剤として使用する際に、ポリアニリン類の含有量が少ないものしか調製できず、十分な導電性が得られ難い。また、ポリアニリン類を水や溶剤に強制的に分散させた場合、ポリアニリン類は非常に凝集力が強く、その分散状態が悪いため均一な塗膜が得られなかったり、塗膜自体の強度や柔軟性が不十分になったりするという問題があった。

これらの問題を解決するため、重合体エマルジョンや水溶性モノマーの存在下でアニリン類モノマーを酸化重合することにより、分散安定性に優れたポリアニリン類含有組成物を得る方法が提案されている（例えば、特開昭64-69621号や特開平4-268375号公報など）。

しかしこれらの方法の場合、重合体エマルジョンや水溶性モノマーの存

在下で行われるアニリン類の酸化重合反応が非常に遅く、低分子量のポリアニリン類しか得られないため、成膜状態での導電性が不十分になり易い。しかも、組成物中に多量のアニリン類モノマーが残存し、塗膜性能を劣化させるといった問題があった。

そこで本発明の目的は、ポリアニリン類が水や溶剤に均一に分散されていて優れた分散安定性を有すると共に、成膜状態で高い導電性を示し、且つ、強度や柔軟性にも優れた塗膜を与えるポリアニリン類含有組成物とその製法を提供することにある。

発明の開示

本発明に係るアニリン類含有組成物の製造方法は、ポリアニリン類を、ビニルピロリドン類を必須成分とする単量体混合物に溶解もしくは分散させた後、該単量体混合物を重合するところに要旨を有している。

上記単量体混合物に対するポリアニリン類の配合量は、0.1～30質量%の範囲内とするのがよく、またこの製法を実施する際に、重合法として乳化重合を採用すれば、得られるポリアニリン類含有組成物の主たる媒体が水となり、環境に優しいポリアニリン含有組成物を得ることができるので好ましい。

該乳化重合を行う際に当っては、乳化剤として、分子内に2つ以上の芳香族環を有する界面活性剤を使用するのがよく、また該界面活性剤の使用量は、前記ポリアニリン類と前記単量体混合物の総量に対し、固形分換算で0.1～20質量%の範囲内とするのがよい。上記界面活性剤として特に好ましいのは、HLBが13～16の範囲のノニオン系界面活性剤である。

そして上記製法を実施する際に、(1)ポリアニリン類を、ビニルピロリドン類を必須的に含む単量体混合物に溶解または分散させた後、該単量体混合物を重合する工程、次いでこれに無機化合物を配合する工程、を実施することもある。この際に用いる無機化合物の配合量は、前記ポリアニリン類と前記単量体混合物の総量100質量部に対し、固形分換算

で0.01～5質量%の範囲とするのがよい。

また本発明においては、前記エマルジョン重合体として、分子内に酸基を有する重合体を使用することが望ましい。

本発明の更に他の構成は、ポリアニリン類と、分子内に酸基を有するエマルジョン重合体からなるドーパントと、無機化合物および水を含有するポリアニリン類含有組成物であり、該組成物への上記無機化合物の配合量は、前記エマルジョン重合体100質量部に対し固形分換算で0.01～5質量部の範囲内が好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明者等は、ポリアニリン類が水や溶剤に均一に分散されたポリアニリン類含有組成物の製造技術について鋭意検討を重ねた結果、ビニルピロリドン類を必須成分として含む単量体混合物にポリアニリン類を溶解もしくは分散させた後、該単量体混合物を重合する方法を採用すれば、ポリアニリン類が均一に分散された組成物が容易に得られることを突き止めた。しかもこの方法によって得られるポリアニリン類含有組成物を成膜すれば、高い導電性を有すると共に、強度・柔軟性にも優れた塗膜が得られることを見出し、本発明に想到した。

なお、本発明の上記製法によって得られるポリアニリン類含有組成物も本発明の実施態様の一つである。

本発明で主たる分散対象となるポリアニリン類としては、一般的なエメラルジン型のポリアニリン類が好ましく用いられる。このエメラルジン型ポリアニリン類とは、還元型単位（フェニレンジアミン骨格）と酸化型単位（キノンイミン骨格）が1対1のモル比で存在する基本骨格を繰り返し単位として含むものである。

但し本発明では、該ポリアニリン類自体に特徴を有するものではなく、これを安定な均一分散液として提供するところに特徴を有するものであるから、ポリアニリン類自体は公知の方法で製造されたものであってもよく、或は市販品を使用することも可能である。

ポリアニリン類としては、上記エメラルジン型ポリアニリン類の他、ポリアニリン骨格中の芳香族環が o -、 m -置換されたものであってもよい。ポリアニリン骨格の芳香族環に置換していてもよい置換基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシル基、炭素数1～20のカルボキシエステル基、シアノ基、アリール基、スルホン基、ハロゲン基などが非限定的に例示される。

本発明では、上記ポリアニリン類のうち1種を単独で利用できる他、必要によっては2種以上のポリアニリン類を任意の比率で併用することも可能である。

本発明で用いるポリアニリン類の重量平均分子量 (M_w) は、GPCのポリエチレンオキサイド換算で、2,000以上のものが好ましい。重量平均分子量が2,000未満では、ポリアニリン類含有組成物からなる塗膜の導電性が低くなる恐れがある。一方、重量平均分子量が大きくなり過ぎると、ポリアニリン類の分散性が悪くなる恐れが生じてくるので、30万以下に抑えることが望ましい。こうした利害得失を考慮して、ポリアニリン類のより好ましい重量平均分子量は3,000以上20万以下、更に好ましくは5,000以上10万以下の範囲である。

本発明において、ピニルピロリドン類を必須的に含む単量体混合物にポリアニリン類を溶解もしくは分散させる際には、ドーピングされていないアンドープのポリアニリン類を使用することが好ましい。その理由は、アンドープのポリアニリン類の方が、ピニルピロリドン類を含む単量体混合物に対する溶解性や分散性が高いからである。

本発明において、ピニルピロリドン類を必須的に含む上記単量体混合物にポリアニリン類を溶解もしくは分散させる際には、ホモジナイザーやホモミキサー等の如く高速攪拌できる機器を使用し、強攪拌しながら溶解もしくは分散させることが好ましい。

ピニルピロリドン類を必須成分とする単量体混合物にポリアニリン類を溶解もしくは分散させる際の、単量体混合物に対するポリアニリン類の使用量は、0.1質量%以上30質量%以下の範囲内が好ましい。該使用量

が0.1質量%未満では、ポリアニリン類含有組成物を用いた塗膜の導電性が低くなる傾向があり、また、30質量%を超えるとポリアニリン類の分散性が低下し、ポリアニリン類含有組成物を用いた塗膜の強度・柔軟性が低くなる恐れがあるからである。ポリアニリン類のより好ましい配合量は0.2質量%以上20質量%以下であり、更に好ましくは0.3質量%以上10質量%以下の範囲である。

本発明で使用するビニルピロリドン類としては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

前記単量体混合物中に占めるビニルピロリドン類の量は、0.1質量%以上90質量%以下の範囲内が好ましい。該量が0.1質量%未満では、単量体混合物へのポリアニリン類の溶解性もしくは分散性が低くなる恐れがあり、90質量%を超えるとポリアニリン類含有組成物を用いた塗膜の耐水性が低下する恐れがあるからである。この量は1質量%以上50質量%以下の範囲が更に好ましく、最も好ましいのは10質量%以上30質量%以下の範囲である。

本発明で用いる上記単量体混合物には、ポリアニリン類をドーピングして導電性を発現させるため、酸基を有する単量体をドーパントとして含有させることが好ましい。該酸基を有する単量体としては、カルボキシル基を有する単量体、スルホン基を有する単量体、リン酸基を有する単量体が好ましく、具体的には、(メタ)アクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタリルスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート等が挙げられる。これらは単独で利用できる他、必要により2種以上を任意の比率と組合せて併用できる。

上記単量体混合物における酸基を有する単量体の配合量は、0.1質量%以上40質量%以下の範囲内が好ましい。該配合量が0.1質量%未満では、ポリアニリン類に対するドーピング効率が低いことためポリアニリン類含有組成物を用いた塗膜の導電性が不十分になる恐れがあり、また40質量%を超えると、ポリアニリン類含有組成物を用いた塗膜の耐水性が悪く

なる恐れがあるからである。該配合量の下限値は0.5質量%がより好ましく、1.0質量%以上が最も好ましい。該配合量の上限値は30質量%がより好ましく、20質量%以下が最も好ましい。

上記単量体混合物には、ビニルピロリドン類や酸基を有する上記単量体以外にも、その他の単量体を使用することができる。その他の単量体の種類と使用量は、ポリアニリン類含有組成物よりなる塗膜に要求される物性に応じて適宜設定すればよい。

上記その他の単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートや、（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上を使用できる。

上記その他の単量体の使用量は、原料となる単量体混合物全量中に占める比率で10質量%以上80質量%以下の範囲が好ましい。該使用量が10質量%未満では、塗膜の耐水性が悪くなる恐れがあり、80質量%を超えると、単量体混合物のポリアニリン類に対する溶解または分散性が低下し、得られる塗膜の導電性が悪くなる恐れがあるからである。他の単量体のより好ましい使用量は20質量%以上70質量%以下、更に好ましくは

30質量%以上60質量%以下である。

上記単量体混合物の重合法としては、例えば、塊状重合（バルク重合）、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等を採用できるが、これらの重合法の中でも特に好ましいのは乳化重合法である。その理由は、乳化重合法を採用すると、得られるポリアニリン類含有組成物が水を主な媒体とするエマルジョンとなり、環境に優しいポリアニリン類含有組成物を得ることができるからである。

ここで採用される乳化重合法としては、一般的な乳化重合法を適用することができ、例えば、単量体一括添加法、単量体滴下法、プレエマルジョン法、パワーフィード法、シード法、単量体多段添加法などを採用できる。

上記重合反応を行う際の反応温度や反応時間等の反応条件は適宜設定すればよいが、重合は窒素雰囲気下で行うことが好ましく、また、得られる重合体の平均分子量の調整を容易にするため、連鎖移動剤を使用することもある。

乳化重合法を採用する際に用いる界面活性剤としては、ミセルを安定に保つ上で、HLB（Hydrophile-Lipophile Balanceの略）が13～16の範囲内のノニオン系界面活性剤が好ましく、より好ましくは14～16の範囲内、特に好ましくは14～15の範囲のものである。尚HLBとは、界面活性剤の親水性と親油性のバランスを示す指標であり、エチレンオキサイド系ノニオン界面活性剤の場合は、 $HLB = (\text{ポリオキシエチレン部分の質量分率}) / 5$ 、多価アルコール系ノニオン界面活性剤の場合は、 $HLB = 20 [1 - (\text{多価アルコールエステルのケン化価}) / (\text{脂肪酸の中和価})]$ で表わされるグリフィンの式によって求められる。

これらノニオン系界面活性剤の中でも、分子骨格中に2つ以上の芳香族環を有する界面活性剤は、ポリアニリン類との親和性が高く、乳化状態のミセルをより安定に維持できるので特に好ましい。

上記芳香族環としては、無置換もしくは置換されたベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、キノリ

ン環、イソキノリン環などが挙げられるが、中でも特に好ましいのはベンゼン環、ナフタレン環である。

上記の様な好適要件に当てはまる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテルやポリオキシエチレン多環フェニルエーテル等が挙げられ、市販品としては、「エレミノールSCZ-35」、「エレミノールSTN-6」、「同STN-8」、「同STN-13」、「同STN-20」、「同STN-45」（以上、三洋化成社製の商品名）；「エマルゲンA-60」、「同A-66」、「同A-90」（以上、花王社製の商品名）；「ノイゲンEA-157」、「同EA-167」、「同EA-177」（以上、第一工業製薬社製の商品名）等が非限定的に例示される。

上記界面活性剤の使用量は、ポリアニリン類と単量体混合物の総量に対し、固形分換算で0.1～20質量%の範囲内が好ましい。該使用量が0.1質量%未満では、乳化重合中の安定性が悪くなる恐れがあり、逆に20質量%を超えると、ポリアニリン類含有組成物からなる塗膜の耐水性が低下する恐れがある。該使用量は、1質量%以上15質量%以下の範囲が更に好ましく、5質量%以上10質量%以下の範囲が最も好ましい。

本発明を実施するに当っては、分子中に2つ以上の芳香族環を有する界面活性剤に加えて、その他の界面活性剤を併用してもよい。その他の界面活性剤としては、分子中に1つの芳香族環を有するノニオン系またはアニオン系界面活性剤が好ましい。

上記ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等が挙げられ、また上記アニオン系界面活性剤としては、例えば、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩等が挙げられる。

これらその他の界面活性剤の使用量は、ポリアニリン類と単量体混合物の総量に対し、固形分換算で0.1質量%以上20質量%の範囲内が好ま

しく、1質量%以上15質量%以下の範囲内が更に好ましい。

次に、乳化重合に用いる重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイル、 α -ブチルヒドロキシパーオキシド、ジ- α -ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の過酸化物系の開始剤を使用することもできるが、特に好ましいのは、ポリアニリン類が酸化される恐れが少ないアゾ系の重合開始剤である。アゾ系重合開始剤の具体例としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等の水溶性アゾ化合物が挙げられる。

上記重合開始剤の使用量は、単量体混合物100質量部に対し0.1質量部以上5質量部以下の範囲内が好ましい。該使用量が0.1質量部未満では、乳化重合が進行し難くなって未反応の単量体が残存し、得られるポリアニリン含有組成物を用いた塗膜の強度・柔軟性が悪くなる恐れがあり、一方、5質量部を超えて重合開始剤の使用量が多過ぎると、乳化重合中の安定性が悪くなる恐れがある。該使用量は、0.5質量部以上3質量部以下の範囲内が更に好ましく、0.7質量部以上2質量部以下の範囲内が最も好ましい。

本発明によって得られるポリアニリン類含有組成物におけるポリアニリン類の含有量は、0.01質量%以上10質量%以下の範囲内が好ましい。該含有量が0.01質量%未満では、ポリアニリン類含有組成物からなる塗膜の導電性が低くなる恐れがあり、10質量%を超えて濃度が高過ぎるとポリアニリン類の分散性が低下し、ポリアニリン類含有組成物よりなる塗膜の強度・柔軟性が低くなる恐れがある。ポリアニリン類のより好ましい含有量は0.1質量%以上5質量%以下、更に好ましくは0.3質量%以上3質量%以下である。

本発明に係るポリアニリン類含有組成物における、ポリアニリン類とエマルジョン重合体の総量は、組成物中に占める比率で5質量%以上60質量%以下の範囲内が好ましい。これらの総量が5質量%未満では、ポリア

ニリン類含有組成物を用いた塗膜形成性が悪化する恐れがあり、逆に60質量%を超えると、ポリアニリン類含有組成物の安定性が悪くなる恐れがでてくる。上記総量のより好ましい範囲は7質量%以上40質量%以下であり、10質量%以上30質量%以下の範囲内が最も好ましい。

本発明によって得られる上記ポリアミン類含有組成物において、前記単量体混合物の乳化重合によって得られるエマルジョン重合体のうち、分子内に酸基を有する重合体は、ポリアニリン類に対しドーパントとして作用し、ポリアニリン類の均一分散を更に助長すると共に、該組成物を用いて得られる塗膜の導電性を一段と高める作用を有するので好ましい。

即ち上記ドーパントとは、ポリアニリン類がプロトン化された状態であり、ドーパントとは該プロトン源となる化合物をいい、分子内に酸基を有する重合体はその作用を発揮する。従って、エマルジョン重合体の生成源となる前記単量体混合物として、分子中に酸基を有する単量体を選択使用することは、エマルジョン重合体のこうしたドーパントとしての作用を高める上でも極めて好ましい。

また該エマルジョン重合体は、重量平均分子量(Mw)が2,000～50万の範囲内が好ましい。該重量平均分子量が2,000未満では、ポリアニリン類含有組成物からなる塗膜の強度・耐水性が低くなる恐れがあり、50万を超えるとエマルジョン重合体の水に対する溶解性や分散性が悪くなる傾向があるからである。エマルジョン重合体の重量平均分子量(Mw)は5,000～20万の範囲内が更に好ましく、10,000～10万の範囲内が最も好ましい。

エマルジョン重合体のこうしたドーパントとしての作用を有効に発揮させるには、ポリアニリン類含有組成物における上記エマルジョン重合体の含有量を、固形分換算で10質量%以上60質量%以下の範囲内とすることが好ましい。該含有量が10質量%未満では、ポリアニリン類含有組成物の成膜性が低下して均一な塗膜が得られ難くなる恐れあり、60質量%を超えると、ポリアニリン類含有組成物の粘度が高くなり塗膜形成作業性が低下する恐れがある。該含有量は、15質量%以上50質量%以下の範

囲内が更に好ましく、20質量%以上40質量%以下の範囲が最も好ましい。

更に本発明に係るポリアニリン類含有組成物には、上記ポリアニリン類と、ドーパントとして作用する上記エマルジョン重合体に加えて、適量の無機化合物を含有させることが有効である。無機化合物を含有させると、ポリアニリン類の自己凝集性が抑制され、保存安定性（分離安定性）を一段と高めることができるからである。

この様に、ポリアニリン類と、ドーパントとして作用する分子内に酸基を有するエマルジョン重合体、無機化合物、および水を含む本発明のポリアニリン類含有組成物においては、ポリアニリン類が塗膜の導電性を担い、該ポリアニリン類は、分子内に酸基を有するエマルジョン重合体でドーブされることにより均一な分散状態を保ち、無機化合物は、エマルジョン重合体に付着したポリアニリン類の凝集を緩和して保存安定性を一段と高め、こうした作用が相俟って、コーティング剤として使用することにより、高い導電性と、強度・柔軟性に優れた塗膜を提供し得る組成物となる。

ここで用いる無機化合物としては無機粒子が好ましく、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の無機微粒子が好ましい。無機粒子の比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、ポリアニリン類に対する凝集抑制効果が有効に発揮されず、無機微粒子添加による保存安定性向上効果が有意に発揮されなくなる恐れがある。無機粒子の比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が最も好ましい。

上記無機粒子の1次粒子の平均粒子径としては、 50 nm 以下が好ましい。無機粒子の1次粒子の平均粒子径が 50 nm を超えると、ポリアニリン類が経時的に凝集し易くなり、保存安定性が低下する恐れがある。無機粒子の1次粒子の平均粒子径は 30 nm 以下が好ましく、 20 nm 以下が最も好ましい。

上記無機化合物としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、カーボン等が挙げられる。これら無機化合物の中でも、シリカ、アルミナ、ジルコニ

ア、チタニア等の無機酸化物は、ポリアニリン類含有組成物の安定性向上により効果的に作用するので好ましく、特にシリカ粒子が最適である。

該シリカ粒子としては、例えば、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ等が挙げられ、具体的には、日本アエロジル社製の商品名「アエロジル」、トクヤマ社製の商品名「レオロシール」等が挙げられる。

無機化合物の配合量は、エマルジョン重合体の固形分100質量部に対し0.01～5質量部の範囲内が好ましい。該配合量が0.01質量部未満では、ポリアニリン類に対する凝集抑制作用が小さく、保存安定性の向上に殆んど有効に作用せず、また配合量が5質量部を超えると、ポリアニリン類含有組成物を用いた塗膜の強度・柔軟性が低下する恐れがある。無機化合物のより好ましい配合量は0.1質量部以上で3質量部以下、更に好ましくは1質量部以下である。

上記無機化合物の配合は通常の方法で行えばよいが、最も好ましいのは、分子内に酸基を有するエマルジョン重合体によりポリアニリン類がドーブされて安定化されたものの中に、無機化合物を配合する方法である。

本発明によって得られるポリアニリン類含有組成物は、必要に応じて、その他の化合物や副資材を含んでもよい。該その他の化合物や副資材としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、可塑剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、溶剤等が挙げられる。

その他の化合物や副資材の配合量は、本発明の作用効果を損なわない範囲であれば特に制限されないが、該組成物100質量部に対して、0.001質量部以上10質量部以下の範囲内が好ましい。

本発明に係る上記ポリアニリン類含有組成物をコーティング剤として使用する際には、所定の基材に対し刷毛塗装、ロール塗装、スプレー塗装、ディップ塗装など任意の方法で塗装することができる。塗装後は、常温乾燥もしくは50～150℃程度の温度で加熱乾燥することによって塗膜を形成すればよく、それにより、高い導電性を有すると共に、強度および柔軟性に優れた均質な導電性塗膜を得ることができる。従ってこの組成物は、帯電防止剤、コンデンサー、電池、EMIシールド、化学センサー、表示

素子などの素材として有効に活用できる。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお下記では、特にことわりのない限り、「%」は「質量%」を、「部」は「質量部」をそれぞれ意味する。

また、下記実施例で採用した評価試験法は下記の通りである。

[評価試験法]

(a) 表面抵抗値

供試ポリアニリン類含有組成物を、ガラス基板上に乾燥厚みが約 $2\ \mu\text{m}$ となる様にバーコーターで塗布した後、 120°C で30分間乾燥することによって厚さ $2\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成し、各塗膜の表面抵抗を J I S - K 6 9 1 1 に準拠して測定した。

(b) 外観

クロメート処理を施したアルミ基板上に、供試ポリアニリン類含有組成物をバーコーターで塗布した後、 120°C で30分間乾燥することにより厚さ $2\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成し、目視により外観を評価した。

○…均一な塗膜を形成、

△…部分的に凝集物が見られる、

×…凝集物が多数見られる。

(c) 鉛筆硬度測定

クロメート処理を施したアルミ基板上に、乾燥厚さが約 $2\ \mu\text{m}$ となる様に供試ポリアニリン類含有組成物をバーコーターで塗布した後、 120°C で30分間乾燥することにより厚さ $2\ \mu\text{m}$ の塗膜を形成し、該塗膜の鉛筆硬度を J I S - K 6 9 1 1 に準拠して測定した。

(d) 分散安定性

各供試ポリアニリン類含有組成物を 30°C の恒温槽中に保存し、1ヶ月

毎に分散状態を目視で評価した。

○…均一な分散液、

△…部分的に分離傾向が見られる、

×…分離傾向が著しい。

実施例 1

ポリアニリン類として、ポリアニリン（エメラルジンベースのポリアニリン、Panipol社製の商品名「PANIPOL PA」）10部を、N-ビニルピロリドン20部に均一に溶解し、青紫色のポリアニリン溶液を得た。この溶液を、スチレン20部、ブチルアクリレート5部、アクリル酸5部の混合液中に、ホモジナイザーで攪拌しながら滴下し、ポリアニリンが均一に分散した濃緑色の単量体混合物を得た。

温度計、冷却管、窒素導入管、滴下ロートおよび攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水140部と界面活性剤（三洋化成社製の商品名「ノニポール200」）1.8部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌溶解した。滴下ロートに上記単量体混合物を入れて、その1/10を反応器内に滴下し、続いて、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の5%水溶液12部を投入した。

70℃で30分間重合反応を行った後、残りの単量体混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後さらに同温度で1時間重合反応を行い、不揮発分濃度が29%、ポリアニリン含有量が4.5%の本発明に係るポリアニリン含有組成物（1）を得た。

実施例 2

ポリアニリン5部を、N-ビニルピロリドン20部に均一に溶解し、青紫色のポリアニリン溶液を得た。この溶液を、スチレン20部、ブチルアクリレート15部、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸5部の混合液中に、ホモジナイザーで攪拌しながら滴下し、ポリアニリンが均一に分散した濃緑色の単量体混合物を得た。

続いて、上記実施例1と同様にして乳化重合反応を行い、不揮発分濃度

が 31%、ポリアニリン含有量が 2.2% の本発明に係るポリアニリン含有組成物 (2) を得た。

実施例 3

ポリアニリン 3 部を、N-ビニルピロリドン 20 部に均一に溶解し、青紫色のポリアニリン溶液を得た。この溶液を、スチレン 20 部、ブチルアクリレート 10 部、2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート 3 部の混合液中に、ホモジナイザーで撹拌しながら滴下し、ポリアニリンが均一に分散した濃緑色の単量体混合物を得た。

続いて、上記実施例 1 と同様にして乳化重合反応を行い、不揮発分濃度が 28%、ポリアニリン含有量が 1.4% の本発明に係るポリアニリン含有組成物 (3) を得た。

参考例 1

N-ビニルピロリドン 20 部、スチレン 20 部、ブチルアクリレート 5 部、アクリル酸 5 部の混合液を滴下ロートに入れ、前記実施例 1 と同様にして乳化重合反応を行い、不揮発分濃度が 22% のエマルジョン組成物 (1) を得た。

比較例 1

上記参考例 1 で得たエマルジョン組成物 (1) 150 部に、12N 塩酸 10 部とアニリン 4.65 部を溶解させた。また、過硫酸アンモニウム 11.4 部をイオン交換水 100 部に溶解した酸化剤水溶液を用意した。これら 2 つの溶液を、5℃まで冷却してから混合し、8 時間撹拌反応することによって、不揮発分濃度が 13%、ポリアニリン含有量が 1.3% である比較のポリアニリン含有組成物 (比 1) を得た。なお、この反応におけるアニリン酸化重合の反応率は 80% であった。

比較例 2

上記参考例 1 で得たエマルジョン組成物 (1) 150 部に、ドデシルベンゼンスルホン酸 5 部とポリアニリン (Panipol 社製の商品名「PANIPOL PA」) 5 部をホモジナイザーで撹拌しながら混合し、不揮発分濃度が 27%、ポリアニリン含有量が 3.1% である比較のポリア

ニリン含有組成物（比2）を得た。

上記実施例および比較例で得た各ポリアニリン類含有組成物について、上記の方法で性能評価を行い、表1に示す結果を得た。

表1

	ポリアニリン含有 組成物	表面抵抗 (Ω/cm^2)	外観	鉛筆硬度
実施例1	(1)	1.0×10^6	○	H
実施例2	(2)	2.5×10^6	○	H
実施例3	(3)	4.0×10^6	○	H
比較例1	(比1)	6.5×10^6	△	B
比較例2	(比2)	1.0×10^6	×	2B

表1から明らかな様に、実施例1～3で得たポリアニリン含有組成物は、ポリアニリンが均一に分散されているため、均一な成膜が可能であり、成膜した塗膜は高い導電性を示すと共に、塗膜の強度・柔軟性も十分な性能を有していた。

これに対し比較例1の比較ポリアニリン含有組成物は、部分的にポリアニリンの分散状態が悪く、またアニリンの重合度が低いため成膜した塗膜の導電性が低く、且つ、残存するアニリンモノマーの影響で塗膜の強度・柔軟性も不十分であった。更に比較例2では、ポリアニリンの分散が悪くて成膜した塗膜の導電性が殆んどなく、塗膜の強度・柔軟性も不十分であった。

実施例4

ポリアニリン2部を、N-ビニルピロリドン20部と、水2部の混合物に均一に溶解して、青紫色のポリアニリン溶液を得た。この溶液をスチレン20部、ブチルアクリレート5部、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸2部の混合液中に、ホモジナイザーで攪拌しながら滴下し、ポリアニリンが均一に分散した濃緑色の単量体混合物を得た。

温度計、冷却管、窒素導入管、滴下ロートおよび攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水 140 部、分子内に 2 つ以上の芳香族環を有する界面活性剤（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル、三洋化成社製の商品名「エレミノール SCZ-35」、HLB: 14.6）3 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌溶解した。滴下ロートに上記単量体混合物を入れて、その 1/10 を反応器へ滴下し、続いて、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の 20% 水溶液 5 部を投入した。70℃で 30 分間重合した後、残りの単量体混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に同温度で 2 時間重合反応を行い、スルホン酸基を有するエマルジョン重合体をドーパントとするポリアニリン含有組成物（4）を得た。この組成物（4）は、不揮発分が 29%、ポリアニリン含有量は 1.0% であった。

実施例 5

上記実施例 4 において、分子内に 2 つの芳香族環を有する界面活性剤（ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、第一工業製薬社製の商品名「ノイゲン 157」、HLB: 14.3）を使用した以外は同様にして、本発明に係るポリアニリン含有組成物（5）を得た。該組成物（5）は、不揮発分が 29%、ポリアニリン含有量が 1.0% であった。

実施例 6

ポリアニリン 2 部を、N-ビニルピロリドン 20 部と、水 2 部の混合物に均一に溶解して、青紫色のポリアニリン溶液を得た。この溶液をスチレン 20 部、ブチルアクリレート 10 部、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 2 部、界面活性剤（第一工業製薬社製の商品名「アクアロン RN-20」）2 部の混合液中に、ホモジナイザーで攪拌しながら滴下し、ポリアニリンが均一に分散した濃緑色の単量体混合物を得た。

温度計、冷却管、窒素導入管、滴下ロートおよび攪拌機を備えた反応器に、イオン交換水 140 部、界面活性剤（第一工業製薬社製の商品名「ノイゲン EA-167」）3 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら攪拌溶

解した。滴下ロートに上記単量体混合物を入れて、その 1 / 10 を反応器へ滴下し、続いて、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の 20 % 水溶液 5 部を投入した。70℃で 30 分間重合した後、残りの単量体混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に同温度で 2 時間重合反応を行い、本発明に係るポリアニリン含有組成物 (6) を得た。この組成物 (6) は、不揮発分が 27 %、ポリアニリン含有量は 1.0 % であった。

上記実施例 4 ~ 6 で得た組成物 (4) ~ (6) を用いて塗膜を形成し、その性能を前記性能評価法によって調べたところ、下記表 2 に示す如く何れの塗膜も優れた導電性を有しており、且つ塗膜外観や塗膜性能も良好であった。

表 2

	ポリアニリン含有組成物	表面抵抗 (Ω/cm^2)	外観	鉛筆硬度
実施例 4	(4)	1.0×10^6	○	HB
実施例 5	(5)	1.1×10^6	○	H
実施例 6	(6)	1.0×10^6	○	H

実施例 7 ~ 11

前記実施例 1, 2 および 4 ~ 6 で得た各ポリアニリン含有組成物 (1), (2) および (4) ~ (6) 100 部 (エマルジョン重合体含量は 28 部) に、無機化合物としてシリカ粒子 (日本アエロジル社製の商品名「アエロジル 200」) 0.25 部を添加して均一に分散し、シリカ粉末が均一に分散されたポリアニリン類含有組成物 (7) ~ (11) を得た。

得られた各組成物 (7) ~ (11) について、前述した方法で分散安定性 (保存安定性) を調べたところ、何れも 2 ヶ月経過後も沈殿物の生成は認められず優れた分散安定性を有していることが確認された。また各組成物を製膜して得た塗膜の性能を前記性能評価法によって調べたところ、表 3 に示す如く導電性、塗膜性能共に優れたものであった。

表 3

	ポリアニリン含有 組成物	表面抵抗 (Ω/cm^2)	外観	鉛筆硬度
実施例 7	(7)	1.0×10^6	○	HB
実施例 8	(8)	1.1×10^6	○	HB
実施例 9	(9)	1.0×10^6	○	HB
実施例 10	(10)	1.1×10^6	○	H
実施例 11	(11)	1.1×10^6	○	H

産業上の利用可能性

本発明は以上の様に構成されており、ポリアニリン類が均一に分散されている安定な分散液として提供できる。しかも、成膜することによって高い導電性を示し、且つ優れた強度・柔軟性を備えた塗膜を与える。従って本発明によって得られるポリアニリン類含有組成物は、その優れた特性を活かして、帯電防止剤、コンデンサー、電池、EMIシールド、化学センサー、表示素子等の用途をはじめとして、導電性が必要とされる用途に幅広く有効に活用できる。

請求の範囲

1. ポリアニリン類を、ビニルピロリドン類を必須的に含む単量体混合物に溶解または分散させた後、該単量体混合物を重合することを特徴とするポリアニリン類含有組成物の製造方法。

2. 前記単量体混合物に対するポリアニリン類の配合量を、0.1～30質量%とする請求項1に記載の製造方法。

3. 前記単量体混合物の重合が乳化重合であり、該乳化重合によってポリアニリン類とエマルジョン重合体を含むポリアニリン類含有組成物を得る請求項1または2に記載の製造方法。

4. 前記乳化重合を行う際に、分子内に2つ以上の芳香族環を有する界面活性剤を使用する請求項1～3のいずれかに1つに記載の製造方法。

5. 前記界面活性剤の使用量を、前記ポリアニリン類と前記単量体混合物の総量に対し、固形分換算で0.1～20質量%の範囲とする請求項1～4のいずれかに1つに記載の製造方法。

6. 前記界面活性剤として、HLBが1.3～1.6の範囲のノニオン系界面活性剤を使用する請求項1～5のいずれかに1つに記載の製造方法。

7. ポリアニリン類を、ビニルピロリドン類を必須的に含む単量体混合物に溶解または分散させた後、該単量体混合物を重合する工程、次いでこれに無機化合物を配合する工程、を含む請求項1～6のいずれかに1つに記載の製造方法。

8. 前記無機化合物の配合量を、前記ポリアニリン類と前記単量体混

合物の総量 100 質量部に対し、固形分換算で 0.01～5 質量%の範囲とする請求項 1～7のいずれかに 1 つに記載の製造方法。

9. 前記エマルジョン重合体が、分子内に酸基を有する重合体を必須的に含むものである請求項 3～8 のいずれかに 1 つに記載の製造方法。

10. ポリアニリン類と、分子内に酸基を有するエマルジョン重合体からなるドーパントと、無機化合物および水を含むことを特徴とするポリアニリン類含有組成物。

11. 前記無機化合物の配合量が、前記エマルジョン重合体 100 質量部に対し固形分換算で 0.01～5 質量部である請求項 10 に記載のポリアニリン類含有組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L79/00, C08G73/00, C08L39/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08G73/00-73/26,
C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-251509 A (Nippon Steel Corp.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claim 1 (Family: none)	10, 11
A	JP 4-268375 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 24 September, 1992 (24.09.92), Full text (Family: none)	1-11
A	JP 64-69621 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 March, 1989 (15.03.89), Full text (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)

Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004982

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to claims 1-11 is a composition comprising a polyaniline compound and an emulsion polymer. However, a search revealed that this composition is not novel because it is disclosed in document JP 10-251509 A (Nippon Steel Corp.). Since the composition is considered to be within the scope of the prior art, this common matter is not regarded as a special technical feature in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT. Therefore, there is no matter common to all the claims.

Since any other common matter is not considered to be regarded
(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004982

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

as a special technical feature in the meaning of the second sentence of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT, no technical relationship in the meaning of Rule 13 of the Regulations under the PCT can be found among those different inventions. Therefore, it is obvious that claims 1-11 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L79/00, C08G73/00, C08L39/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08,
C08G73/00-73/26, C08C19/00-19/44,
C08F6/00-246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 10-251509 A (新日本製鐵株式会社) 1998. 09. 22, 請求項1 (ファミリーなし)	10, 11
A	J P 4-268375 A (富士ゼロックス株式会社) 1992. 09. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 64-69621 A (富士写真フイルム株式会社) 1989. 03. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-11に共通の事項は、ポリアニリン類とエマルジョン重合体からなる組成物である。しかしながら、調査の結果この組成物は、文献JP 10-251509 A(新日本製鐵株式会社)に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。該組成物は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。ゆえに、請求の範囲全てに共通の事項はない。PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。よって、請求の範囲1-11は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。